

Family list

15 family members for: CN1300803

Derived from 10 applications



- 1 Water-absorbent resin composition**
Inventor: MIYAKE KOJI; FUJINO SHINICHI; (+2) **Applicant:** NIPPON CATALYTIC CHEM IND (JP)
EC: C08K5/17B; A61L15/46; (+1) **IPC:** A61L15/46; A61L15/60; C08K5/17 (+4)
Publication info: BR0005919 A - 2001-07-17
- 2 Water absorbing resin composition**
Inventor: KOJI MIAKE (JP); SHINICHI FUJINO (JP); **Applicant:** NIPPON CATALYTIC CHEM IND (JP)
(+1)
EC: C08K5/17B; A61L15/46; (+1) **IPC:** A61L15/46; A61L15/60; C08K5/17 (+5)
Publication info: CN1158355C C - 2004-07-21
CN1300803 A - 2001-06-27
- 3 Water-absorbency resin composition**
Inventor: KOJI MIYAKE (JP); SHINICHI FUJINO **Applicant:** NIPPON CATALYTIC CHEM IND (JP)
(JP); (+1)
EC: C08K5/17B; A61L15/46; (+1) **IPC:** A61L15/46; A61L15/60; C08K5/17 (+4)
Publication info: CN1281687C C - 2006-10-25
CN1515628 A - 2004-07-28
- 4 Water-absorbent resin composition**
Inventor: MIYAKE KOJI (JP); FUJINO SHINICHI **Applicant:** NIPPON CATALYTIC CHEM IND (JP)
(JP); (+2)
EC: C08K5/17B; A61L15/46; (+1) **IPC:** A61L15/46; A61L15/60; C08K5/17 (+2)
Publication info: DE60022727D D1 - 2006-02-02
- 5 Water-absorbent resin composition**
Inventor: MIYAKE KOJI (JP); FUJINO SHINICHI **Applicant:** NIPPON CATALYTIC CHEM IND (JP)
(JP); (+2)
EC: C08K5/17B; A61L15/46; (+1) **IPC:** C08K5/17; A61L15/46; A61L15/60 (+2)
Publication info: DE60022727T T2 - 2006-07-06
- 6 Water-absorbent resin composition**
Inventor: MIYAKE KOJI (JP); FUJINO SHINICHI **Applicant:** NIPPON CATALYTIC CHEM IND (JP)
(JP); (+2)
EC: C08K5/17B; A61L15/46; (+1) **IPC:** A61L15/46; A61L15/60; C08K5/17 (+4)
Publication info: EP1108745 A1 - 2001-06-20
EP1108745 B1 - 2005-09-21
- 7 Water-absorbent resin composition**
Inventor: MIYAKE KOJI (JP); FUJINO SHINICHI **Applicant:** NIPPON CATALYTIC CHEM IND (JP)
(JP); (+2)
EC: A61L15/46; A61L15/60 **IPC:** A61L15/46; A61L15/60; C08K5/17 (+4)
Publication info: EP1598392 A2 - 2005-11-23
EP1598392 A3 - 2005-12-07
- 8 WATER ABSORBENT RESIN COMPOSITION**
Inventor: MIYAKE KOJI; FUJINO SHINICHI; (+2) **Applicant:** NIPPON CATALYTIC CHEM IND
EC: **IPC:** C08L101/14; C08K5/00; C08K5/17 (+7)
Publication info: JP2001234087 A - 2001-08-28
- 9 Water-absorbent resin composition**
Inventor: MIYAKE KOJI (JP); FUJINO SHINICHI **Applicant:** NIPPON CATALYTIC CHEM IND (JP)
(JP); (+2)
EC: C08K5/17B; A61L15/46; (+1) **IPC:** C08K5/17; A61L15/46; A61L15/60 (+2)
Publication info: TW278480B B - 2007-04-11
- 10 Water-absorbent resin composition**
Inventor: MIYAKE KOJI (JP); FUJINO SHINICHI **Applicant:**
(JP); (+2)
EC: C08K5/17B; A61L15/46; (+1) **IPC:** A61L15/46; A61L15/60; C08K5/17 (+7)
Publication info: US6469080 B2 - 2002-10-22

US2001053807 A1 - 2001-12-20

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08L101/00

C08K 5/16 A61L 15/22

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00136418.9

[43] 公开日 2001 年 6 月 27 日

[11] 公开号 CN 1300803A

[22] 申请日 2000.12.13 [21] 申请号 00136418.9

[30] 优先权

[32] 1999.12.15 [33] IP [31] 356309/1999

[71] 申请人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72] 发明人 三宅浩司 藤野真一

中村将敏 和田克之

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 徐 迅

权利要求书 1 页 说明书 22 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 吸水性树脂组合物

[57] 摘要

本发明提供了一种吸水性树脂组合物,它含有氨基乙酸螯合剂,并具有优良的耐尿性,其中吸水性树脂组合物还具有优良的耐光性,并且很少被着色,并可除臭能力。一种吸水性树脂组合物,它含有吸水性树脂和氨基乙酸螯合剂,其中氨基乙酸螯合剂在吸水性树脂组合物中的混合比不低于吸水性树脂的 10ppm,且次氨基三乙酸及其盐在吸水性树脂组合物的总含量不超过吸水性树脂组合物的 1ppm。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种吸水性树脂组合物，它含有吸水性树脂和氨基乙酸螯合剂，其中氨基乙酸螯合剂在吸水性树脂组合物中的混合比不低于吸水性树脂的 10ppm，且次氨基三乙酸及其盐在吸水性树脂组合物的总含量不超过吸水性树脂组合物的 1ppm。
5
2. 一种吸水性树脂组合物，它含有吸水性树脂和氨基乙酸螯合剂，其中在吸水性树脂组合物中，次氨基三乙酸及其盐的总含量相对于氨基乙酸螯合剂不超过 1000ppm。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的吸水性树脂组合物，它还包含水溶性除臭剂。
- 10 4. 根据权利要求 1 至 3 任一项所述的吸水性树脂组合物，该组合物表现出在无载荷时吸收量不低于 30 克/克，劣化可提取成份洗脱量不超过 20%重量，在 1.9 千帕载荷下的吸收量不低于 28 克/克，发黄指数不超过 26。
- 15 5. 一种吸水性树脂组合物，它含有吸水性树脂和水溶性除臭剂，并表现出无载荷时吸收量不低于 30 克/克，劣化可提取成份洗脱量不超过 20%重量，在 1.9 千帕载荷下的吸收量不低于 28 克/克，难闻气味的减少比例不低于 40%。

吸水性树脂组合物

5

本发明涉及吸水性树脂组合物。具体地说，本发明涉及一种吸水性树脂组合物，该吸水性树脂组合物有优良的耐尿性和耐光性，并且很少被着色。另外，本发明还涉及一种还具有优良的除臭能力的吸水性树脂组合物。

10

最近几年，吸水性树脂被广泛用作诸如一次性尿布、卫生巾和失禁片的清洁卫生物品的组分，目的是使吸水性树脂吸收诸如尿液和月经血的体液。

关于上述的吸水性树脂，知道它们有下列例子：部分中和和交联的聚丙烯酸；淀粉-丙烯腈的水解接枝聚合物；淀粉-丙烯酸的中和接枝聚合物；乙酸乙烯酯-丙烯酸酯的皂化共聚物；羧甲基纤维素的交联聚合物；丙烯腈或丙烯酰胺的水解共聚物，
15 或这些水解共聚物的交联聚合物；阳离子单体的交联聚合物；异丁烯-马来酸的交联共聚物；以及 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸-丙烯酸的交联共聚物。

目前为止已提出一个问题。该问题是：当用吸水性树脂作为一次性尿布的吸收结构时，吸水性树脂会随时间而劣化，从而，它的液体渗透性或凝胶强度变低，导致尿液渗漏出一次性尿布。吸水性树脂的这种因尿液而产生的劣化是由尿液中含有的非常少量的金属离子和 L-抗坏血酸引起的。因此，现有技术中提出在吸水性树脂
20 中加入所谓的螯合剂来清除金属离子，从而增加吸水性树脂对尿液的耐受性。这种螯合剂的已知例子包括氨基乙酸螯合剂，例如二亚乙基三胺五乙酸钠和三亚乙基四胺六乙酸钠(JP-A-246674/1999, EPO 940148A)。

从氨基乙酸螯合剂的结构来看，预计该氨基乙酸螯合剂不仅能增强吸水性树脂的耐尿性，而且还能增加其耐光性。然而，现有技术仅仅增强了耐尿性，至于耐光性，则与不加入氨基乙酸螯合剂的结果相同。
25

另一方面，从吸水性树脂主要用于清洁卫生物品的角度出发，希望吸水性树脂很少随时间而着色(EP 942014)。另外，还希望减少例如吸水性树脂吸收尿液时释放出的难闻的气味(USP 5,078,992, JP-A-085082/1997)。

30

本发明的第一个目的是提供一种吸水性树脂组合物，该组合物含有氨基乙酸螯合剂而且有优良的耐尿性，其中吸水性树脂组合物还具有优良的耐光性。本发明的

第二个目的是提供一种很少被着色且在使用时难闻气味很少的吸水性树脂组合物。

本发明者致力于解决上述问题的研究发现，现有技术中虽然加入氨基乙酸螯合剂却没有增强耐光性的原因是，氨基乙酸螯合剂中含有浓度不低于几个重量百分数(通常约 5 至 15 的重量百分数)的次氨基三乙酸和/或其盐的杂质(下文为了简便，将两者统称为“次氨基三乙酸(盐)”)。次氨基三乙酸(盐)也是一种会引起焦虑而可能会致癌的物质(IARC 中 2B 级)。因此，考虑到吸水性树脂用于诸如一次性尿布等的接触人体的物品，从安全角度出发，也必须尽可能地减少其含量。

氨基乙酸螯合剂通常是通过这样的方法来制备的，该方法包括下列步骤：使氨气与二氯乙烯或氮丙烷反应形成诸如二亚乙基三胺或三亚乙基四胺的产物，然后使该产物与氯乙酸以及诸如氢氧化钠的碱性试剂反应。然而，认为在上述诸如二亚乙基三胺或三亚乙基四胺的产物中残留了未反应的氨，因此与氯乙酸反应形成了次氨基三乙酸(盐)杂质。

本发明者实验所确证的结果发现，为了增强耐光性，需要将吸水性树脂组合物中的次氨基三乙酸(盐)总含量降低至不超过吸水性树脂组合物的 1ppm，较佳的不超过 0.5ppm，更佳的不超过 0.1ppm(在本文中，除非另有描述，“ppm”以重量计)，而且，如果吸水性树脂组合物中的次氨基三乙酸(盐)总含量降低到该程度，则吸水性树脂组合物的着色也很少。然后，如果只是简单地通过减少氨基乙酸螯合剂的混合比来试图降低吸水性树脂组合物中的次氨基三乙酸(盐)总含量，则耐光性可能会增强，但另一方面耐尿性却极端劣化，也就是说，很难通过加入螯合剂来保持或增强耐尿性。从本发明者实验所确认的结果来看，已经发现，为保持或增强耐尿性，需要将吸水性树脂组合物中氨基乙酸螯合剂的混合比限制在不低于吸水性树脂的 10ppm，较佳的不低于 20ppm。

根据上文，已经发现，如果将吸水性树脂组合物中氨基乙酸螯合剂的混合比限制在不低于吸水性树脂的 10ppm，且将吸水性树脂组合物中的次氨基三乙酸(盐)总含量限制在不超过吸水性树脂的 1ppm，较佳的不超过 0.5ppm，更佳的不超过 0.1ppm，则可获得不仅有优良的耐尿性，而且有优良的耐光性，且很少着色的吸水性树脂组合物。这样就完成了本发明。

为了实现上述目的，即，将吸水性树脂组合物中氨基乙酸螯合剂的混合比限制在不低于吸水性树脂的 10ppm、且吸水性树脂组合物中的次氨基三乙酸(盐)总含量不超过吸水性树脂的 1ppm 的目的，本发明者对减少氨基乙酸螯合剂中次氨基三乙酸(盐)总含量的方法作了进一步认真的研究。结果发现，当氨基乙酸螯合剂和次氨基三乙

酸均为盐形式(-COOX(X 例如是碱金属))时,两者均具有高度的水溶性,因此很难将它们彼此分离,但是当两者为酸形式(-COOH)时,氨基乙酸螯合剂的水溶性低,而次氨基三乙酸的水溶性高。因此,本发明者发现,如果利用上述水溶性差别来进行以下的方法,就可获得用于吸水性树脂的次氨基三乙酸(盐)总含量大大降低的氨基乙

5 酸螯合剂,从而完成本发明,其中该方法包括下列步骤:将含有次氨基三乙酸(盐)的氨基乙酸螯合剂水溶液 pH 调节到 1-3 范围内,使沉淀物(氨基乙酸螯合剂的酸形式)沉积;用分离法回收沉积的沉淀物;洗涤然后干燥回收的沉淀,如果需要的话。

因此,为了解决上述问题,本发明提供了下列技术方案:

(1)一种吸水性树脂组合物,它含有吸水性树脂和氨基乙酸螯合剂,其中氨基乙

10 酸螯合剂在吸水性树脂组合物中的混合比不超过吸水性树脂的 10ppm,且其中吸水性树脂组合物中的次氨基三乙酸及其盐的总含量不超过吸水性树脂组合物的 1ppm。

(2)一种吸水性树脂组合物,它含有吸水性树脂和氨基乙酸螯合剂,其中在吸水性树脂组合物中,次氨基三乙酸及其盐的总含量相对于氨基乙酸螯合剂不超过 1000ppm。

15 (3)根据上述(1)或(2)项所述的吸水性树脂组合物,它还包含一种水溶性除臭剂。

(4)根据上述(1)至(3)任一项所述的吸水性树脂组合物,该组合物在无载荷时吸收量不低于 30 克/克,劣化的可提取成份(extractable content,即溶出物)洗脱量不超过 20%(重量),在 1.9 千帕的载荷下吸收量不低于 28 克/克,发黄指数不超过 26。

(5)一种吸水性树脂组合物,它含有吸水性树脂和水溶性除臭剂,并在无载荷时

20 吸收量不低于 30 克/克,劣化的可提取成份洗脱量不超过 20%(重量),在 1.9 千帕载荷下吸收量不低于 28 克/克,难闻气味的减少比例不低于 40%。

从下文详细公开中可以更完全地了解本发明的这些和其它目的和优点。

图 1 描述了测定载荷下吸收量的装置。

25

本发明的吸水性树脂组合物含有吸水性树脂和氨基乙酸螯合剂,其中氨基乙酸螯合剂在吸水性树脂组合物中的混合比不低于吸水性树脂的 10ppm,其中次氨基三乙酸(盐)在吸水性树脂组合物中的总含量不超过吸水性树脂组合物的 1ppm。

这些限制可通过例如这样的方式来方便地实现,用次氨基三乙酸(盐)总含量不

30 超过氨基乙酸螯合剂的 1000ppm 的氨基乙酸螯合剂作为氨基乙酸螯合剂。然而,并不局限于这种方式。

次氨基三乙酸(盐)总含量极低的氨基乙酸螯合剂没有限制,但是可用例如这样

的方法获得，该方法包括下列步骤：将市售氨基乙酸螯合剂水溶液的 pH 调节至 1-3 的范围内，使沉淀物沉积，其中氨基乙酸螯合剂含有杂质次氨基三乙酸(盐)；然后分离回收沉积的沉淀物。

5 将含有次氨基三乙酸(盐)的氨基乙酸螯合剂水溶液的 pH 调节至 1-3 的范围内，方法没有特别限制，但是可通过在上述水溶液中加入诸如硫酸、硝酸或盐酸的酸来进行。水溶液的 pH 宜调节至 1.5-2.5 的范围内，更佳的为 1.8-2.0 的范围内。分离回收沉淀物可通过简单的过滤来进行。分离回收的沉淀物宜用纯水洗涤，洗涤的沉淀物宜在 50-200℃ 的范围内进行干燥。

10 利用上述方法，氨基乙酸螯合剂中的次氨基三乙酸(盐)总含量可减少至不超过氨基乙酸螯合剂的 1000ppm，较佳的不超过 500ppm，更佳的不超过 200ppm，还要佳的不超过 100ppm。

15 如果将上述方法获得的次氨基三乙酸(盐)总含量极低的氨基乙酸螯合剂加入吸水性树脂或其原料中，则可使吸水性树脂组合物中的次氨基三乙酸(盐)总含量非常低，具体地说，宜不超过吸水性树脂组合物的 1ppm，更佳的不超过 0.5ppm，还要佳的不超过 0.1ppm，还要佳的不超过 0.01ppm。

氨基乙酸螯合剂加入吸水性树脂或其原料中的时间没有特别限制，但是例如，氨基乙酸螯合剂可以(1)加入单体，或(2)在聚合时或聚合后加入产生的凝胶中，或(3)在表面交联处理期间加入，或(4)在表面交联处理后加入，或(5)在回收吸水性树脂细颗粒的回收步骤后加入。特别佳的是在表面交联处理期间或之后加入。

20 氨基乙酸螯合剂可在溶解或分散在水中或有机溶剂(例如甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮)中后加入吸水性树脂或其原料中，但是较佳的是在溶解在碱溶液中后加入，因为如上所述，酸型的水溶性低。氨基乙酸螯合剂溶液的浓度宜在 0.1-40%(重量)范围内，更佳的在 1-40%(重量)范围内。

25 氨基乙酸螯合剂的加入量可在吸水性树脂的 1ppm-10%(重量)之间，较佳的为 5-1000ppm，更佳的在 10-800ppm 之间。当氨基乙酸螯合剂的用量太少时，没有观察到耐尿性增强的效果。当氨基乙酸螯合剂的用量太大时，也没有获得应得的回报效果。

30 在得到的吸水性树脂组合物中，氨基乙酸螯合剂相对于吸水性树脂的量取决于怎样将氨基乙酸螯合剂加入吸水性树脂中，但是该量与上述的加入吸水性树脂中的氨基乙酸螯合剂量基本相同。

氨基乙酸螯合剂的可用例子包括：乙二胺四乙酸、羟乙基乙二胺四乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、三亚乙基四胺六乙酸、环己二氨基四乙酸及其碱金属盐、铵盐和

胺盐。特别佳的是二亚乙基三胺五乙酸、三亚乙基四胺六乙酸及其碱金属盐。

按本发明，吸水性树脂组合物的吸水性树脂在水中吸收了大量水，从而形成水凝胶，其例子包括有羧基基团的那些，具体地说，例如是：部分中和和交联的聚丙烯酸；淀粉-丙烯腈的水解接枝聚合物；淀粉-丙烯酸的中和接枝聚合物；乙酸乙烯酯-丙烯酸酯的皂化共聚物；羧甲基纤维素的交联聚合物；丙烯腈或丙烯酰胺的水解共聚物，或这些水解共聚物的交联聚合物；阳离子单体的交联聚合物；异丁烯-马来酸的交联共聚物；以及 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸-丙烯酸的交联共聚物。它们中最佳的是部分中和且交联的聚丙烯酸。

部分中和且交联的聚丙烯酸可这样获得，该方法包括下列步骤：使包括大部分为丙烯酸和/或其盐的亲水性单体聚合。非丙烯酸和/或其盐的单体比例宜不超过单体组分的 30%(摩尔)。关于中和比，宜有 50-95%(摩尔)、更佳的有 60-90%(摩尔)的羧基团被中和。盐的例子包括碱金属盐，铵盐和胺盐。聚合方法宜采用水溶液聚合或反相悬浮液聚合。

为了使聚合得到的部分中和的聚丙烯酸交联，可采用不需要交联剂的自身交联类型的部分中和的聚丙烯酸，但是较佳的是用具有至少两个可聚合的不饱和基团或每个分子有至少两个反应基团的内交联剂与部分中和的聚丙烯酸共聚或反应。

内交联剂的具体例子包括：N,N'-亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、甘油丙烯酸酯甲基丙烯酸酯、环氧乙烷改性的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、磷酸三烯丙酯、三烯丙胺、聚(甲基)烯丙氧基链烷、聚乙二醇二缩水甘油醚、甘油二缩水醚、乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、甘油、季戊四醇、乙二胺、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、聚乙烯亚胺和(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。这些内交联剂可单独使用或彼此组合使用。

内交联剂的用量宜在上述单体组分的 0.005-3%(摩尔)范围内，更佳的为 0.01-1.5%(摩尔)范围内。内交联剂的量太少会导致液体渗透性和吸收速度降低。另一方面，内交联剂的量太多会导致吸收量下降。

当上述聚合获得的聚合物是水凝胶时，希望将该水凝胶精细地造粒成预定的粒径，以便随后干燥水凝胶。水凝胶的细粒化例如可在聚合期间通过在诸如双臂捏合机的搅拌条件下进行聚合来实现，或可通过在聚合后将凝胶从模头(例如绞肉机)中挤出来实现。另外，细粒化还可利用诸如切割辊炼机来实现。凝胶细粒的粒径可根据诸如干燥机的能力等来适当设定，但是通常宜在 0.1-10 毫米范围内。若凝胶颗粒小于

0.1 毫米, 则得到的吸水性树脂的物理性能可能较差。若凝胶颗粒大于 10 毫米, 则凝胶可能难以干燥。

在细粒化步骤中, 可能会形成粒径大于 10 毫米的粗凝胶和粒径小于 0.1 毫米的细凝胶。可分离出这些聚合物, 然后加入诸如单体水溶液或聚合物凝胶中。

- 5 在干燥步骤中干燥在上述细粒化步骤中被细粒化的凝胶。干燥可采用的装置例子包括, 热空气干燥机、气流干燥机、流化床干燥机、鼓式干燥机、微波和远红外射线。干燥温度通常不低于 120℃, 较佳的在 150-250℃ 的范围内, 更佳的在 160-220℃ 的范围内。将得到的干燥产物研磨成粉(如果需要), 然后用预定大小的筛子分级, 结果可获得平均粒径在大约 10-1000 微米之间、较佳的在大约 100-700 微米之间、更佳的在大约 300-500 微米之间的吸水性树脂粉末, 该树脂粉末含有的小于 106 微米的细颗粒比例不超过 5%(重量), 较佳的不超过 3%(重量), 更佳的不超过 1%(重量)。

10 分级除去的细颗粒吸水性树脂可被回收, 然后循环使用, 加到生产该吸水性树脂的任一步骤中。

- 回收的吸水性树脂(细颗粒)的粒径没有特别限制, 但是通常不大于 300 微米, 较佳的不大于 225 微米, 更佳的不大于 150 微米。

回收的吸水性树脂可以是经表面交联处理之前或之后的, 也可以是可用的吸水性树脂。

- 为了循环使用回收得到的细颗粒, 向其中加入水, 对它们进行造粒。每 100 份重量的吸水性树脂中的加水量宜在 0.1-2000 份重量、更佳的 10-900 份重量之间。若加水量小于上述范围, 则难以回收。另外, 若加水量大于上述范围, 则循环使用的吸水性树脂容易劣化。

当在回收细颗粒的步骤中加入氨基乙酸螯合剂时, 可将螯合剂的水溶液加入细颗粒中, 或可将螯合剂加入水与细颗粒的混合物中。另外, 还允许螯合剂与细颗粒的干湿物与水混合。

- 25 吸水性树脂粉末表面附近的交联处理能更加增强吸水性树脂的吸水性能, 具体的说是在载荷下的吸收量。表面交联剂的例子包括 JP-A-180233/1983, JP-A-016903/1986, JP-A-189103/1984, JP-A-117393/1977, JP-A-136588/1976, JP-A-257235/1986, JP-A-007745/1987, JP-A-211305/1986, JP-A-252212/1986, JP-A-264006/1986, 德国专利 No. 4020780, WO 99/42494, WO99/43720, WO 00/31153 和 JP-A-197818/2000 中公开的那些。具体地说, 对表面交联剂没有限制, 只要表面交联剂有至少两个能与吸水性树脂的表面官能团反应的官能团。表面交联剂的例子包括: 多元醇化合物, 如乙二醇、二乙二醇、丙二醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙

- 二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-丙二醇、聚丙二醇、甘油、聚甘油、甘油磷酸、2-丁烯-1,4-二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,2-环己二甲醇、1,2-环己醇、三羟甲基丙烷、二乙醇胺、三乙醇胺、聚氧丙烯、氧乙烯-氧丙烯嵌段共聚物、季戊四醇和山梨糖醇；聚环氧化合物如乙二醇二缩水甘油醚、
- 5 聚乙二醇二缩水甘油醚、甘油多缩水甘油醚、二甘油多缩水甘油醚、多甘油多缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚和缩水甘油醚；聚胺化合物，如乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺和聚乙烯亚胺，及其无机或有机盐(例如氮杂环丁烷鎓盐)；聚异氰酸酯化合物，如 2,4-甲苯二异氰酸酯和己二异氰酸酯；聚噁唑啉化合物，如 1,2-亚乙基二噁唑啉、聚异丙烯基
- 10 噁唑啉及其共聚物；碳酸亚烃酯化合物，如 1,3-二氧杂环戊二烯-2-酮，4-甲基-1,3-二氧杂环戊二烯-2-酮，4,5-二甲基-1,3-二氧杂环戊二烯-2-酮，4-羟甲基-1,3-二氧杂环戊二烯-2-酮，1,3-二噁烷-2-酮，4-甲基-1,3-二噁烷-2-酮，4,6-二甲基-1,3-二噁烷-2-酮和 1,3-二氧代丙-2-酮(dioxopan-2-one)；卤代环氧化合物，如表氯醇，表溴醇和 α -甲基表氯醇，及其聚胺加合物(例如 Hercules 制造的 Kymene(注册商标))；硅烷偶联剂，
- 15 如 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷和 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷；和多价金属化合物，如锌、钙、镁、铝、铁和锆的氢氧化物和氯化物。其中较佳的是多元醇化合物、聚环氧化合物、聚胺化合物或其盐以及碳酸亚烃酯化合物。这些表面交联剂可以分别单独使用或彼此组合使用。

- 表面交联剂用量宜为每 100 份重量吸水性树脂有 0.01-10 份重量，更佳的为 0.1-5 份重量。当表面交联剂用量小于 0.01 份重量时，表面交联不充分。当表面交联剂用量大于 10 份重量时，得到的吸收量可能非常低。

- 如果需要的话，在混合吸水性树脂和表面交联剂后，对得到的混合物进行加热处理。常规的干燥机或加热炉可用于加热处理，其例子包括槽式搅拌干燥机、旋转干燥机、圆盘干燥机、流化床干燥机、气流干燥机和红外干燥机。在进行加热处理
- 25 时，加热处理温度宜在 40-250℃ 范围内，更佳的为 90-230℃，还要佳的为 120-220℃。当加热处理温度低于 40℃ 时，加热处理需要很长时间，因此生产率降低。另一方面，当加热处理温度高于 250℃ 时，根据所用的吸水性树脂的类型，吸水性树脂有可能发生热劣化的危险。加热处理的时间通常宜在 1-120 分钟范围内，更佳的为 10-60 分钟。

- 30 当在表面交联处理步骤中加入氨基乙酸螯合剂时，使吸水性树脂与表面交联剂以及氨基乙酸螯合剂混合，如果需要，可对得到的混合物进行加热处理。在上述混合步骤中，宜采用水。每 100 份吸水性树脂的水用量宜在 0.5-10 份重量的范围内，

更佳的为 0.5-3 份重量。当水的加入量小于上述范围时，很难将氨基乙酸螯合剂固定到吸水性树脂颗粒的表面上。另外，当水的加入量大于上述范围时，吸水性树脂的吸收量可能会降低。加热处理的条件与不加入氨基乙酸螯合剂时的条件相同。

若在表面交联处理步骤之后加入氨基乙酸螯合剂，则较佳的是通过喷雾将氨基乙酸螯合剂和水加入经过表面交联处理的吸水性树脂，从而以水作为结合剂，使吸水性树脂颗粒相互结合，从而对它们造粒。这样，就可将氨基乙酸螯合剂固定到吸水性树脂的表面上。尿液引起吸水性树脂劣化是从树脂表面开始的，因此通过将氨基乙酸螯合剂置于吸水性树脂表面附近，就可增强其耐尿性。每 100 份重量吸水性树脂的水用量宜在 0.1-20 份重量之间，更佳的为 0.1-10 份重量，还要佳的为 0.5-4 份重量。当水的加入量小于上述范围时，吸水性树脂颗粒难以造粒，而且，氨基乙酸螯合剂难以固定到吸水性树脂颗粒的表面上。另外，当水的加入量大于上述范围时，吸水性树脂溶胀直至其内部，形成凝胶，因此可能不能实现对产物造粒的目的，且吸水性树脂颗粒表面的表面交联层可能破裂。

本发明的吸水性树脂组合物还可包含水溶性除臭剂，以使吸水性树脂组合物具有除臭能力。顺便提一下，使用水溶性试剂作为除臭剂的原因是，水溶性除臭剂为吸水性树脂组合物提供了优良的除臭能力，且不降低吸水性树脂组合物的吸收性能。在本文中，水溶性除臭剂应是这样的：在常温下，100 克去离子水中可溶解不低于 0.1 克，较佳的不低于 1 克，更佳的不低于 10 克的除臭剂。对于这样的除臭剂，可使用各种常规的除臭剂，例如茶科植物的叶子提取物。茶科植物的例子包括山茶、茶植物、山茶(*sasanqua camellia*)、杨桐(*sakaki*)植物和深红色杨桐(*scarlet sakaki*)植物，以及可用诸如醇和酮、或水或其混合溶剂的有机溶剂从植物叶子中提取出来的可除臭的组分。提取的组分包括黄酮醇、黄烷醇、有机聚合物或单宁。除臭剂的混合比例宜在吸水性树脂的 0.0001%(重量)(1 ppm)-10%(重量)之间。当除臭剂的混合比小于上述范围时，则没有除臭效果。另外，当除臭剂的混合比大于上述范围时，没有获得成本增加所应得的回报效果。除臭剂可通过例如以下方法混合入吸水性树脂组合物中：1)将除臭剂溶于水或诸如醇的有机溶剂中，然后将得到的溶液喷到吸水性树脂(或其组合物)上；或 2)将除臭剂和吸水性树脂一起加入不会使吸水性树脂(或其组合物)溶胀的溶剂中，然后搅拌将它们制成混合物，然后从混合物中除去溶剂；或 3)研磨或粉碎除臭剂，然后使得到的粉末或微粒与吸水性树脂(或其组合物)混合。较佳的，除臭剂宜在上述粉碎或加入螯合剂的同时加入。

除了上述从茶科植物叶子制得的提取物外的除臭剂例子包括：有机酸，如乙酸、柠檬酸和乳酸；叶绿素铁钠(*iron chlorophyrin sodium*)；叶绿素铜钠；环糊精和类黄

酮化合物。这些其它除臭剂的混合比宜在吸水性树脂的 0.0001%(重量)(1ppm)至大约 10%(重量)的范围内。

本发明的上述吸水性树脂组合物具有下列性能:

(1)没有载荷的吸收量不低于 30 克/克, 较佳的不低于 34 克/克, 更佳的不低于 40 克/克; 劣化的可提取成份洗脱量不超过 20%(重量), 较佳的不超过 18%(重量), 更佳的不超过 16%(重量); 在 1.9 千帕载荷下的吸收量不低于 28 克/克, 较佳的不低于 30 克/克, 更佳的不低于 32 克/克; 发黄指数不超过 26, 较佳的不超过 24, 更佳的不超过 22。

(2)无载荷时的吸收量不低于 30 克/克, 较佳的不低于 34 克/克, 更佳的不低于 40 克/克; 劣化的可提取成份洗脱量不超过 20%(重量), 较佳的不超过 18%(重量), 更佳的不超过 16%(重量); 在 1.9 千帕载荷下的吸收量不低于 28 克/克, 较佳的不低于 30 克/克, 更佳的不低于 32 克/克; 难闻气味减少比例不低于 40%, 较佳的不低于 45%, 更佳的不低于 50%。

当用无载荷时吸收量低于 30 克/克的吸水性树脂组合物作为吸收制品时, 吸收制品的吸收量很小, 容易发生渗漏。

当用劣化的可提取成份洗脱量超过 20%(重量)的吸水性树脂组合物作为吸收制品时, 长期使用后会有粘乎乎的感觉。

当用 1.9 千帕载荷下吸收量小于 28 克/克的吸水性树脂组合物作为吸收制品时, 吸收制品的吸收量很小, 容易发生渗漏。

当用发黄指数大于 26 的吸水性树脂组合物作为诸如一次性尿布和卫生巾的吸收制品时, 吸收制品在保藏期间容易着色, 从而通过吸收制品表面会看到吸水性树脂组合物。如果发黄指数不超过 26, 则保藏耐用性好, 而且不能通过吸收制品表面看到吸水性树脂组合物, 结果消费者的抱怨减少。

当将难闻气味减少比例低于 40%的吸水性树脂组合物用于尿布时, 除臭效果低或完全没有表现出来。然而, 如果采用难闻气味减少比例不低于 40%的吸水性树脂组合物, 则可见到除臭效果。

对于本发明的吸水性树脂组合物, 允许通过向其中加入诸如芳香剂、化学物质、植物生长助剂、杀菌剂、发泡剂、颜料、染料和肥料来赋予该吸水性树脂组合物新的功能。

本发明的吸水性树脂组合物含有颗粒, 该颗粒具有不同的形状, 如不规则粉碎形状、球形、条形和粒形, 重均粒径宜在 100 至 600 微米的范围内, 更佳的在 200 至 500 微米之间。另外, 吸水性树脂组合物中吸水性树脂的比例通常不低于吸水性

树脂组合物的75%(重量), 较佳的不低于85%(重量), 更佳的不低于95%(重量)。

本发明的吸水性树脂组合物不仅吸收水, 而且还吸收各种含水液体, 如体液、生理盐溶液、尿液、血液、水泥水和含有肥料的水, 不仅适用于诸如一次性尿布、卫生巾和失禁片等清洁卫生物品, 还可用于各种工业领域, 如工程作业、农业和园艺, 但是特别适用于清洁卫生物品, 如一次性尿布(包括具有一次性尿布的婴儿厕所练习片)和失禁片, 其利用了该吸水性树脂组合物的优良的耐尿性, 其中清洁卫生物品的目的是吸收尿液。

下面, 对使用本发明的吸水性树脂组合物的吸收制品进行说明。

使用本发明的吸水性树脂组合物的吸收制品包含: 一层吸收层, 它包括本发明的吸水性树脂组合物和纤维材料; 可渗透液体的面层; 以及不可渗透液体的背层; 其中吸水性树脂组合物的重量与吸水性树脂组合物以及纤维材料的总重量之比 α 通常不低于0.2。较佳的, 该重量比 α 在0.3-1.0范围内, 更佳的在0.4-0.8之间。

当上述重量比 α 低于0.2时, 得到的吸收制品通常是松散的, 并表现出大解吸作用(重新变湿(wet back))。具体地说, 使用本发明的吸水性树脂组合物是非常有利的, 因为该树脂组合物在初始阶段以及生产后随时间而很少被着色, 因此, 即使含有高浓度的吸水性树脂组合物(α 不低于0.2), 也不会有着色的问题。另外, 如果满足上述定义的难闻气味减少比例的本发明吸水性树脂组合物的使用浓度较高, α 不低于0.2, 则除臭效果非常高。

在该吸收制品的生产过程中, 将吸水性树脂组合物与纤维材料混合或夹在纤维材料之间, 制得吸收结构(吸收芯), 将得到的吸收芯夹在液体可渗透的表面材料与液体不能渗透的基材之间, 得到的产品可按需要制成诸如弹性部件、扩散层或压敏粘合带等材料, 从而制得一吸收制品, 具体地说是成人用卫生巾或尿布。对上述吸收芯进行压制成型, 使其具有0.06-0.5g/cc的密度和0.01-0.20g/cm²的基重。顺便说一下, 可使用的纤维材料的例子包括亲水性纤维, 如粉碎的木浆, 其它例子包括棉籽绒、交联的纤维素纤维、人造丝、棉、毛料、醋酸酯纤维和维尼纶。较佳的是将它们用气流法制成网。

本发明的吸水性树脂组合物含有氨基乙酸螯合剂, 该吸水性树脂组合物中的次氨基三乙酸(盐)总含量非常低, 因此该吸水性树脂组合物具有优良的耐尿性和耐光性, 很少被着色, 且具有高度的安全性。当该吸水性树脂组合物还含有水溶性除臭剂时, 吸水性树脂吸收诸如尿液时产生的问题也能得到解决。本发明的吸水性树脂组合物还表现出无载荷时的优良的吸收量, 优良的劣化可提取成份洗脱量, 以及在

载荷下的优良的吸收量。

下面, 通过将一些较佳实施方案的下述实施例与非本发明的对比例比较来更具体地描述本发明。然而, 本发明并不局限于这些。

5 除非另有描述, 下文简称的单位“份数”和“%”以及术语“吸水性树脂(组合物)”分别指“重量份数”, “重量百分数”和“吸水性树脂或吸水性树脂组合物”。

(1) 无载荷时的吸水性树脂(组合物)的吸收量:

首先, 将 0.2 克吸水性树脂(组合物)均匀地放到茶叶袋形的袋子(6 厘米×6 厘米)中, 加热密封该袋的开口, 然后将该袋浸泡在室温下的 0.9% 氯化钠水溶液(生理盐水)中。60 分钟后, 取出该袋, 用离心机以 250G(厘米/平方秒)排干 3 分钟, 测定袋子的重量 W_1 (克)。另一方面, 用非吸收性树脂(组合物)进行相同的程序, 测定得到的重量 W_0 (克)。这样, 按以下方程式以及重量 W_1 和 W_0 计算出没有载荷时的吸收量(克/克):

没有载荷时的吸收量(克/克) = $(W_1 - W_0) / (\text{吸水性树脂(组合物)的重量(克)})$

15 (2) 从吸水性树脂(组合物)中洗脱出的可提取成份

首先, 在 100 毫升烧杯中用 25 毫升人造尿液溶胀 1 克吸水性树脂(组合物), 盖上烧杯, 使其在 37°C 下静置 16 小时。然后, 将得到的溶胀凝胶分散在 975 毫升去离子水中, 用去离子水清洗洗脱的可提取组分。搅拌该分散液 1 小时, 然后用滤纸滤出。然后, 将 50 克所得滤液放在 100 毫升烧杯中。在其中加入 1 毫升 0.1N 氢氧化钠水溶液、10 毫升 N/200 丙二醇脱乙酰壳多糖水溶液和 4 滴 0.1% 甲苯胺蓝水溶液, 然后用 N/400 聚乙烯硫酸钾水溶液对上述烧杯中得到的溶液进行胶体滴定, 溶液颜色从蓝色变为红紫色的点认为是滴定终点, 从而确定滴定量 B_1 (毫升)。另外, 在没有吸水性树脂(组合物)时进行相同的步骤, 以确定滴定量 C_1 (毫升)作为空白。然后, 根据以下方程式, 从这些滴定量 B_1 和 C_1 以及吸水性树脂重复单元的分子量 D_1 计算出吸水性树脂(组合物)洗脱出的可提取成份(重量%):

洗脱的可提取成份(重量%) = $(C_1 - B_1) \times 0.005 \times D_1$

用胶体滴定法滴定得到的滤液, 以测定从吸水性树脂(组合物)中洗脱出的可提取成份(%)。

人造尿液的组成如下:

30	去离子水	97.1%
	尿素(脲)	1.9%
	氯化钠	0.8%

氯化镁	0.1%
氯化钙	0.1%

(3)从吸水性树脂(组合物)中洗脱出的劣化的可提取成份:

首先,在有盖子的 100 毫升塑料容器中,用含有浓度为 0.005%(重量)的 L-抗坏血酸的人造尿液使 1 克吸水性树脂(组合物)溶胀至 25 倍,盖上容器,使其在 37℃ 下静置 16 小时。然后,将得到的溶胀的凝胶分散到 975 克去离子水中,用去离子水清洗洗脱的劣化可提取组分。搅拌该分散液 1 小时,然后用滤纸过滤。然后,将 50 克得到的滤液放入 100 毫升烧杯中。在烧杯中加入 1 毫升 0.1N 氢氧化钠水溶液, 10 毫升 N/200 丙二醇脱乙酰壳多糖水溶液,和 4 滴 0.1% 甲苯胺蓝水溶液,然后用 N/400 聚乙烯硫酸钾水溶液对上述烧杯中的得到的溶液进行胶体滴定,溶液颜色从蓝色变为红紫色的点认为是滴定终点,从而确定滴定量 B_2 (毫升)。另外,在没有吸水性树脂(组合物)时进行相同的步骤,以确定滴定量 C_2 (毫升)作为空白。然后,根据以下方程式,从这些滴定量 B_2 和 C_2 以及吸水性树脂重复单元的分子量 D_2 计算出吸水性树脂(组合物)洗脱出的劣化可提取成份(重量%):

$$\text{洗脱的劣化可提取成份(重量\%)} = (C_2 - B_2) \times 0.005 \times D_2$$

(4)载荷下的吸收量:

用图 1 所示的测定装置测定载荷下的吸收量。如图 1 所示,测定装置包括:天平 1; 安放在天平 1 上的有预定容量的容器 2; 进气管 3; 导管 4; 玻璃过滤器 6; 和安放在玻璃过滤器 6 上的测定部 5。容器 2 顶部有开口 2a, 侧部有开口 2b。通过该开口 2a 插入进气管 3, 并将导管 4 装在开口 2b 上。另外,在容器 2 中加入预定量的 0.9% 氯化钠水溶液(下文称生理盐溶液)12。进气管 3 的下端部浸没在生理盐溶液 12 中。将进气管 3 调节至使容器 2 内部压力与大气压力大致相同。玻璃过滤器 6 的直径为 55 毫米。容器 2 和玻璃过滤器 6 通过硅氧烷树脂制的导管 4 彼此相连。另外,玻璃过滤器 6 的位置和水平高度相对于容器 2 是固定的。测定部 5 包括:滤纸 7; 支持圆筒 9; 与支持圆筒底部相连的金属网 10 和重物 11。测定部 5 是通过将滤纸 7 和支持圆筒 9(即金属网 10)依此次序放在玻璃过滤器 6 上而制得的。金属网 10 用不锈钢制成,筛孔大小为 400 目(38 微米)。金属网 10 的上表面的水平高度(换句话说,金属网 10 与吸水性树脂(组合物)15 接触面的水平高度)设定为与进气管 3 的下端表面 3a 的水平高度一样高。在金属网 10 上,均匀地散布预定量的吸水性树脂(组合物)15。调整重物 11 的重量,使 4.83 千帕或 1.9 千帕的载荷均匀地施加在金属网 10 上,换句话说,即施加在吸水性树脂(组合物)15 上。

用具有上述结构的测定装置测定在载荷下的吸收量。测定方法如下文所述。

首先,进行预定的准备操作,例如,将预定量的生理盐溶液 12 加入容器 2,将进气管 3 插入容器 2 中。然后,将滤纸 7 固定在玻璃过滤器 6 上。另一方面,和这些固定操作同时进行的是,将 0.9 克吸水性树脂(组合)15 均匀地分散在支持圆筒 9 内,即,分散在金属网 10 上,在该吸水性树脂(组合)15 上放置重物 11。然后,将金属网 10,即支持圆筒 9(其中放置了吸水性树脂(组合)15 和重物 11)置于滤纸 7 上,使得支持圆筒 9 的中心线与玻璃过滤器 6 对齐。然后,从天平 1 测得的数值来确定自支持圆筒 9 置于滤纸 7 上起 60 分钟内吸水性树脂(组合)15 所吸收的生理盐溶液的重量。另外,不用吸水性树脂(组合)15,进行如上所述相同的步骤,根据天平 1 测得的数值,确定吸水性树脂(组合)15 以外的物质所吸收的生理盐溶液的重量,将此测得重量视为空白值。根据以下方程式计算载荷下的吸收量:

载荷下的吸收量(克/克)=(60 分钟内的吸水量-空白值)/(吸水性树脂(组合)的重量(克))

(5)螯合剂的分析:

将螯合剂溶解于水中,用高效液相色谱在下列条件下分析螯合剂中的次氨基三乙酸(盐)总含量:

(洗脱剂): 0.3 毫升 4 摩尔/升明矾溶液, 450 毫升 0.1N-KOH 溶液, 3 毫升 40% 叔正丁基氢氧化铵水溶液, 3 毫升硫酸, 2550 毫升水, 1.5 毫升乙二醇

(柱): LichroCART 250-4 Superpher 100 RP-18e(4 微米), Merk 生产

(流速): 1 毫升/分钟

(检测仪): UV 258 纳米

(注射量): 50 毫升

(6)吸水性树脂组合中的次氨基三乙酸(盐)总含量:

在 100 克生理盐溶液中搅拌 1 克吸水性树脂组合 1 小时,然后滤出,用上文(5)所述的液相色谱法测定所得滤液中的次氨基三乙酸(盐)总含量,从而确定吸水性树脂组合中的次氨基三乙酸(盐)总含量。

(7)吸水性树脂组合随时间而着色的评价方法:

首先,将 2.000 克吸水性树脂组合(除非另有说明,指粒径为 600 至 300 微米的干粉)分散在内径为 55 毫米、高度为 70 毫米的聚丙烯容器(容量为 120 毫升, Pack-Ace, 由 Teraoka Co., Ltd. 生产)的底部上,然后在恒温恒湿器 (PLATINOUSLUCIFER, 型号为 No. PL-2G, Tabai Especk Co., Ltd. 生产)中相对湿度为 80%的气氛下 70℃静置 5 天,静置在容器不加盖的开放体系中进行。顺便说一下,每单位面积分散的上述吸水性树脂组合物的量(0.084 克/平方厘米)是高浓度芯中的典

型用量。

5 天后,将容器内的全部吸水性树脂组合物放入下述粉末-糊浆样品台座(直径为 30 毫米)中,在设定的条件(以反射测定/附有粉末-糊浆样品台座(直径 30 毫米)/标准 2 号圆形白板,粉末-糊浆标准的 $\phi 30$ 投射管)下,根据发黄指数(YI)用光谱色差计 (SZ-S80 COLOR MEASURING SYSTEM, Nippon Denshoku Kogyo Co., Ltd.生产)测定吸水性树脂组合物的表面颜色。

(8)除臭能力的测定(难闻气味减少比例的评价方法):

首先,将 5 克吸水性树脂组合物放入开口直径为 69 毫米、底部直径为 63 毫米、高度为 97 毫米、容量为 250 毫升的气密性聚丙烯容器(250 毫升, Pack-Ace, Teraoka Co., Ltd.生产)中。然后,再向容器中加入 30 克人造尿液,该尿液中已经加入 0.5 毫升经用去离子水稀释 15% 甲基硫醇钠水溶液(Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.生产)500 倍而制得的水溶液作为难闻气味组分,然后给容器加盖密封,不让气体从中漏出。使该容器在 25℃、相对湿度为 55% 的条件下静置 4 小时,然后用 Gas Tech Co., Ltd.的检测仪和检测管测定容器中空间内的甲基硫醇浓度,所得结果称为 G1。对于所有的硫醇,所用的检测管为 Gas Tech Co., Ltd.的第 70 号(测定范围: 0.5 至 120ppm)。按下法对检测管所描述的操作进行测定。检测管以一次性抽吸(100 毫升, 2 分钟)的方式使用。当测得浓度不超过 5ppm 时,进行抽吸 2 至 10 次,用读数除以抽吸次数。所用检测管用乙基硫醇进行校正,因此通过将甲基硫醇乘以计算系数 0.7(抽吸次数为 1),测得浓度。

20 然后,如上所述相同方式测定容器内空间内甲基硫醇的浓度,只是容器内不加入吸水性树脂组合物和人造尿液,而加入 15% 甲基硫醇钠水溶液(Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.)经去离子水稀释 500 倍而制得的水溶液 0.5 毫升,得到的结果称为 G0。

然后,根据以下方程式计算出难闻气味减少比例:

$$\text{难闻气味减少比例(\%)} = (G0 - G1) / G0 \times 100$$

25

[参照例 1]

将 67.0 份 37% 丙烯酸钠水溶液、10.2 份丙烯酸、0.079 份聚乙二醇二丙烯酸酯(氧化乙烯单元的平均数目为 8)和 22.0 份水一起混合,制得单体水溶液。将氮气吹入在桶内的上述单体水溶液中,从而将溶液中的溶氧浓度降低至不高于 0.1ppm。

30 然后,在氮气气氛下调节上述单体水溶液的温度至 18℃。再在搅拌的条件下,向其中依次滴加入 0.16 份 5% 过硫酸钠水溶液、0.16 份 5% 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐水溶液、0.15 份 0.5% L-抗坏血酸水溶液和 0.17 份 0.35% 过氧化氢水溶液。

在滴加入过氧化氢后，聚合反应立即开始。然后，停止搅拌，10 分钟后，单体温度达到峰值温度。峰值温度为 85℃。然后，将该大槽浸在 80℃热水浴中老化 10 分钟。

用绞肉机弄碎所得透明水凝胶，再在 180℃干燥 30 分钟。

- 5 用粉碎机切碎所得干产物，然后分级出通过 500 微米筛网但留在 105 微米筛网上的产物，从而获得吸水性树脂(A)。

将含有 0.05 份乙二醇二缩水甘油醚、1 份丙二醇、3 份水和 1 份异丙醇的组合物溶液与 100 份吸水性树脂(A)混合，180℃加热所得混合物 40 分钟，从而获得经表面处理的吸水性树脂(B)。

- 10 该表面处理的吸水性树脂(B)的物理性能测定结果显示在表 1 中。

[实施例 1]

- 15 在搅拌的条件下，将 60%的硫酸加入市售的二亚乙基三胺五乙酸五钠水溶液(含固量为 40%)中，以调节 pH 到 1.8 至 2 的范围内。将得到的溶液静置一会儿，然后过滤出沉积的二亚乙基三胺五乙酸，再用纯水清洗并 60℃干燥。

市售的二亚乙基三胺五乙酸五钠中的次氨基三乙酸(盐)总含量约为 5%，但是通过上述处理，得到的二亚乙基三胺五乙酸中的次氨基三乙酸(盐)总含量减少至二亚乙基三胺五乙酸的 35ppm。

- 20 在 0.002 份上述获得的次氨基三乙酸(盐)总含量减少的二亚乙基三胺五乙酸中加入 0.05 份乙二醇二缩水甘油醚、1 份丙二醇、3 份水和 1 份异丙醇，制得处理剂溶液，将该溶液与 100 份吸水性树脂(A)(参照例 1 中获得)，180℃加热处理所得混合物 40 分钟，从而获得吸水性树脂组合物(1)(其中二亚乙基三胺五乙酸的混合比为吸水性树脂(A)的 20ppm)。

- 25 测定吸水性树脂组合物(1)中的次氨基三乙酸(盐)总含量。结果，该含量小于等于该组合物的 0.1ppm，因此无法测定。吸水性树脂组合物(1)的物理性能测定结果显示在表 1 中。

[实施例 2]

- 30 以与实施例 1 相同的方式获得吸水性树脂组合物(2)，只是处理剂溶液中二亚乙基三胺五乙酸的用量改为 0.01 份(所得组合物中二亚乙基三胺五乙酸的混合比为吸水性树脂(A)的 100ppm)。

测定吸水性树脂组合物(2)中的次氨基三乙酸(盐)总含量。结果，该含量小于等

于该组合物的 0.1ppm, 因此无法测定。吸水性树脂组合物(2)的物理性能测定结果显示在表 1 中。

[实施例 3]

5 将次氨基三乙酸(盐)总含量减少的二亚乙基三胺五乙酸(实施例 1 中获得)溶解在水中, 制得 0.07%的水溶液。将 3 份该溶液喷到 100 份吸水性树脂(B)(参照例 1 中获得)中, 然后 80℃干燥, 从而获得吸水性树脂组合物(3)(其中二亚乙基三胺五乙酸的混合比为吸水性树脂(B)的 21ppm)。

10 测定吸水性树脂组合物(3)中的次氨基三乙酸(盐)总含量。结果, 该含量小于等于该组合物的 0.1ppm, 因此无法测定。吸水性树脂组合物(3)的物理性能测定结果显示在表 1 中。

[实施例 4]

15 以与实施例 3 相同的方式获得吸水性树脂组合物(4), 只是将二亚乙基三胺五乙酸水溶液的浓度改为 0.5%(所得组合物中二亚乙基三胺五乙酸的混合比为吸水性树脂(B)的 150ppm)。

测定吸水性树脂组合物(4)中的次氨基三乙酸(盐)总含量。结果, 该含量小于等于该组合物的 0.1ppm, 因此无法测定。吸水性树脂组合物(4)的物理性能测定结果显示在表 1 中。

[实施例 5]

20 将次氨基三乙酸(盐)总含量减少的二亚乙基三胺五乙酸(实施例 1 中获得)溶解在水中, 制得 0.1%的水溶液。

25 以与参照例 1 相同的方式进行干燥、粉碎和表面处理步骤, 获得吸水性树脂组合物(5), 只是在用绞肉机绞碎聚合得到的 100 份凝胶时加入 3.5 份上述水溶液(所得组合物中二亚乙基三胺五乙酸的混合比为凝胶中固体物质(基本上是吸水性树脂)的 100ppm)。

30 测定吸水性树脂组合物(5)中的次氨基三乙酸(盐)总含量。结果, 该含量小于等于该组合物的 0.1ppm, 因此无法测定。吸水性树脂组合物(5)的物理性能测定结果显示在表 1 中。

[实施例 6]

将氢氧化钠、水和次氨基三乙酸(盐)总含量减少的二亚乙基三胺五乙酸(实施例 1 中获得)一起混合, 制得 35%的二亚乙基三胺五乙酸四钠水溶液。用水将该水溶液稀释至 200 倍。

将 3 份该稀释液喷到 100 份吸水性树脂(B)(参照例 1 中获得), 制得一混合物, 然后 80℃加热该混合物, 获得吸水性树脂组合物(6)(其中二亚乙基三胺五乙酸四钠为吸水性树脂(B)的 52.2ppm)。

测定吸水性树脂组合物(6)中的次氨基三乙酸(盐)总含量。结果, 该含量小于等于该组合物的 0.1ppm, 因此无法测定。吸水性树脂组合物(6)的物理性能测定结果显示在表 1 中。

10

[实施例 7]

将含有 3 份稀释液(实施例 6 中获得)、0.05 份乙二醇二缩水甘油醚、1 份丙二醇和 1 份异丙醇的处理剂溶液与 100 份吸水性树脂(A)(参照例 1 中获得)混合, 180℃加热处理所得混合物 40 分钟, 从而获得吸水性树脂组合物(7)(其中二亚乙基三胺五乙酸四钠的混合比为吸水性树脂(A)的 52.5ppm)。

测定吸水性树脂组合物(7)中的次氨基三乙酸(盐)总含量。结果, 该含量小于等于该组合物的 0.1ppm, 因此无法测定。吸水性树脂组合物(7)的物理性能测定结果显示在表 1 中。

20. [实施例 8]

在搅拌的条件下, 在市售的三亚乙基四胺六乙酸六钠水溶液(固体含量为 40%)中加入 60%的硫酸, 以调节 pH 至 1.8-2 的范围内。静置得到的溶液一会儿, 然后过滤出沉积的三亚乙基四胺六乙酸, 然后用纯水清洗并 60℃干燥。

所得三亚乙基四胺六乙酸中的次氨基三乙酸(盐)总含量为三亚乙基四胺六乙酸的 20ppm。

将氢氧化钠、水和上述获得的次氨基三乙酸(盐)总含量减少的三亚乙基四胺六乙酸一起混合, 制得 35%三亚乙基四胺六乙酸五钠水溶液。用水将该水溶液稀释至 200 倍。

将 3 份该稀释液喷到 100 份吸水性树脂(B)(参照例 1 中获得)中, 制得一混合物, 然后, 80℃加热该混合物, 获得吸水性树脂组合物(8)(其中三亚乙基四胺六乙酸五钠的混合比为吸水性树脂(B)的 52.5ppm)。

测定吸水性树脂组合物(8)中的次氨基三乙酸(盐)总含量。结果, 该含量小于等

于该组合物的 0.1ppm, 因此无法测定。吸水性树脂组合物(8)的物理性能测定结果显示在表 1 中。

[对比例 1]

- 5 以与实施例 2 相同的方式获得吸水性树脂对比组合物(1), 只是用市售的二亚乙基三胺五乙酸五钠溶解在水中制得的水溶液代替次氨基三乙酸(盐)总含量减少的二亚乙基三胺五乙酸。

吸水性树脂对比组合物(1)中的次氨基三乙酸(盐)总含量为该组合物的 5ppm。

吸水性树脂对比组合物(1)的物理性能测定结果显示在表 1 中。

10

[参照例 2]

将 76 份 37%丙烯酸钠水溶液、7 份丙烯酸、0.05 份聚乙二醇二丙烯酸酯(氧化乙烯单元的平均数目为 8)和 15 份水一起混合, 制得单体水溶液。

- 15 将氮气吹入在带夹套双臂捏炼机内的上述单体水溶液中, 从而除去溶液中的溶氧。然后, 将上述单体水溶液的温度调节至 22℃。

然后, 在搅拌的条件下, 加入 1 份 5%过硫酸钠水溶液和 0.04 份 0.5%L-抗坏血酸水溶液。加入 1 分钟后, 单体水溶液开始变混浊, 其温度开始上升。再过 20 分钟后, 温度达到峰值温度, 然后使溶液在搅拌条件下老化 20 分钟。峰值温度为 94℃。

- 20 老化结束后, 取出得到的凝胶, 然后 170℃干燥 65 分钟。粉碎得到的干聚合物, 然后分级出通过 850 微米筛网但留在 105 微米筛网上的产物, 从而获得吸水性树脂(C)。

将含有 0.05 份乙二醇二缩水甘油醚、1 份丙二醇、3 份水和 1 份异丙醇的组合物溶液与 100 份吸水性树脂(C)混合, 180℃加热处理所得混合物 40 分钟, 从而获得经表面处理的吸水性树脂(D)。

- 25 该经表面处理的吸水性树脂(D)的物理性能测定结果显示在表 1 中。

[实施例 9]

将氢氧化钠、去离子水和次氨基三乙酸(盐)总含量减少的二亚乙基三胺五乙酸(实施例 1 中获得)一起混合, 制得 35%二亚乙基三胺五乙酸四钠水溶液。

- 30 用去离子水将该水溶液稀释至 200 倍, 然后将 3 份该稀释液喷到 100 份吸水性树脂(D)(参照例 2 中获得)中, 制得一混合物, 然后 80℃加热该混合物, 从而获得吸水性树脂组合物(9)(其中二亚乙基三胺五乙酸四钠的混合比为吸水性树脂(D)的

52.5ppm)。

测定吸水性树脂组合物(9)中的次氨基三乙酸(盐)总含量。结果, 该含量小于等于该组合物的 0.1ppm, 因此无法测定。吸水性树脂组合物(9)的物理性能测定结果显示在表 1 中。

5

[对比例 2]

用去离子水将实施例 1 所用的市售的二亚乙基三胺五乙酸五钠水溶液稀释至 200 倍。将 3 份该稀释液喷到 100 份吸水性树脂(D)(参照例 2 中获得)中, 制得一混合物, 然后 80℃加热该混合物, 从而获得吸水性树脂对比组合物(2)。

10 测得吸水性树脂对比组合物(2)中的次氨基三乙酸(盐)总含量为该组合物的 3ppm。该吸水性树脂对比组合物(2)的物理性能测定结果显示在表 1 中。

(耐光性比较):

15 在聚丙烯容器中, 用 100 克去离子水使吸水性树脂组合物(9)、吸水性树脂对比组合物(2)以及吸水性树脂(D)(分别在实施例 9、对比例 2 和参照例 2 中获得)各 1 克溶胀, 然后给容器加盖, 在有阳光的窗内静置 5 天。

在以上述方式静置 5 天后, 将得到的凝胶分散在 900 毫升去离子水中, 以便用去离子水清洗洗脱的可提取组分。搅拌分散液 1 小时, 然后用滤纸过滤。用胶体滴定法滴定得到的滤液, 以测定从各吸水性树脂(组合物)洗脱出的可提取成份(%)。可提取成份(%)越低, 耐光性越高。结果如下:

20	吸水性树脂组合物(9)	32%
	吸水性树脂对比组合物(2)	50%
	吸水性树脂(D)	50%

从上述结果发现, 含有大量次氨基三乙酸(盐)的氨基乙酸整合剂不能增强耐光性, 而次氨基三乙酸(盐)总含量的减少可以增加耐光性。

25

[实施例 10]

将氢氧化钠、去离子水和次氨基三乙酸(盐)总含量减少的二亚乙基三胺五乙酸(实施例 1 中获得)一起混合, 制得 40%二亚乙基三胺五乙酸五钠水溶液。

30 在搅拌的条件下, 在所得的二亚乙基三胺五乙酸五钠水溶液(固体含量为 40%)中加入 60%硫酸, 调节 pH 至 1.8-2 的范围内。使得到的溶液静置一会儿, 然后过滤出沉积的二亚乙基三胺五乙酸, 再用纯水洗涤, 并 60℃干燥。

所得二亚乙基三胺五乙酸中的次氨基三乙酸(盐)总含量小于等于该二亚乙基三

胺五乙酸的 0.1ppm, 因此无法测定。

将氢氧化钠、去离子水以及上述获得的次氨基三乙酸(盐)总含量减少的二亚乙基三胺五乙酸一起混合, 制得 35%二亚乙基三胺五乙酸四钠水溶液。用去离子水将该水溶液稀释至 200 倍。

- 5 将 3 份该稀释液喷到 100 份吸水性树脂(B)(参照例 1 中获得)中, 制得一混合物, 然后 80℃加热该混合物, 从而获得吸水性树脂组合物(10)(其中二亚乙基三胺五乙酸四钠的混合比为吸水性树脂(B)的 52.5ppm)。

测定吸水性树脂组合物(10)中的次氨基三乙酸(盐)总含量。结果, 该含量小于等于该组合物的 0.1ppm, 因此无法测定。吸水性树脂组合物(10)的物理性能测定结果
10 显示在表 1 中。

[实施例 11]

- 以与实施例 10 相同的方式获得吸水性树脂组合物(11), 只是用吸水性树脂(D)(参照例 2 中获得)代替吸水性树脂(B)(参照例 1 中获得)(在所得的组合物中, 二亚乙基三
15 胺五乙酸四钠的混合比为吸水性树脂(D)的 52.5ppm)。

测定吸水性树脂组合物(11)中的次氨基三乙酸(盐)总含量。结果, 该含量小于等于该组合物的 0.1ppm, 因此无法测定。吸水性树脂组合物(11)的物理性能测定结果显示在表 1 中。

20 [实施例 12]

- 用与实施例 10 中吸水性树脂组合物(10)相同的生产方法获得吸水性树脂组合物(12), 只是这样制备水溶液, 使市售的水溶性除臭剂(茶科植物叶子提取物的 15%水溶液)在稀释至 200 倍的水溶液中的浓度为 16.7%; 将 3 份所得水溶液喷到 100 份吸水性树脂(B)(参照例 1 中获得)中, 制得一混合物, 然后 80℃加热该混合物; 然后在
25 加热的混合物中加入比例为 0.5%的含有二氧化硅的无机粉末(Aerosil 200, Nippon Aerosil Co., Ltd.生产)。

[实施例 13]

- 用与实施例 11 中吸水性树脂组合物(11)的相同生产方法获得吸水性树脂组合物
30 (13), 只是这样制备水溶液, 使市售的水溶性除臭剂(茶科植物叶子提取物的 15%水溶液)在稀释至 200 倍的水溶液中的浓度为 16.7%; 将 3 份所得水溶液与 100 份吸水性树脂(D)(参照例 2 中获得)搅拌混合。

[实施例 14]

用与实施例 10 中吸水性树脂组合物(10)的相同生产方法获得吸水性树脂组合物(14), 只是这样制备水溶液, 使市售的水溶性除臭剂(Oaklean EX, TAIYO KORYO Co., Ltd)在稀释至 200 倍的水溶液中的浓度为 16.7%; 将 3 份所得水溶液喷到 100 份吸水性树脂(B)(参照例 1 中获得)中, 将它们混合在一起。

[实施例 15]

在 100 份吸水性树脂组合物(10)(实施例 10 中获得)中加入比例为 0.5%的市售水溶性除臭剂(Eporion, Aiko Co., Ltd 生产), 将它们混合在一起, 制得吸水性树脂组合物(15)。

表 1

吸水性树脂 (组合物)	无载荷的吸 收量(克/克)	洗脱的可提 取成份(%)	洗脱的劣化 可提取成份 (%)	4.83 千帕载 荷下的吸收 量(克/克)	1.9 千帕载荷 下的吸收量 (克/克)	耐光性(%)	发黄指数(YI)		除臭效果(难 闻气味减少 比例(%))
							测试前	测试后(5 天后)	
(B)	34	11	25	27	33	—	—	—	—
(1)	34	11	14	29	33	—	12.6	19.8	—
(2)	34	11	12	28	33	—	—	—	—
(3)	34	11	15	27	33	—	—	—	—
(4)	34	11	11	27	33	—	—	—	—
(5)	34	11	12	27	33	—	—	—	—
(6)	34	11	14	27	33	—	—	—	—
(7)	34	11	12	29	33	—	—	—	—
(8)	34	11	12	27	33	—	—	—	—
对比(1)	34	11	12	28	33	—	13.1	36.8	—
(D)	46	16	35	24	38	50	—	—	—
(9)	45	16	18	24	38	32	14.1	23.4	—
对比(2)	45	16	19	24	38	50	13.4	32.7	—
(10)	34	11	12	27	33	—	—	—	28
(11)	45	16	18	24	38	—	—	—	—
(12)	34	11	12	—	28	—	—	—	45
(13)	45	16	18	—	38	—	—	—	53
(14)	34	11	12	—	33	—	—	—	41
(15)	34	11	12	—	33	—	—	—	30

在不脱离本发明的精神和范围下，可对本发明的各个细节作改动。另外，上文关于本发明较佳实施方案描述的目的只是用来说明，而不是用来限制由所附权利要求及其等价物来限定的本发明内容。

00.12.15

说明书附图

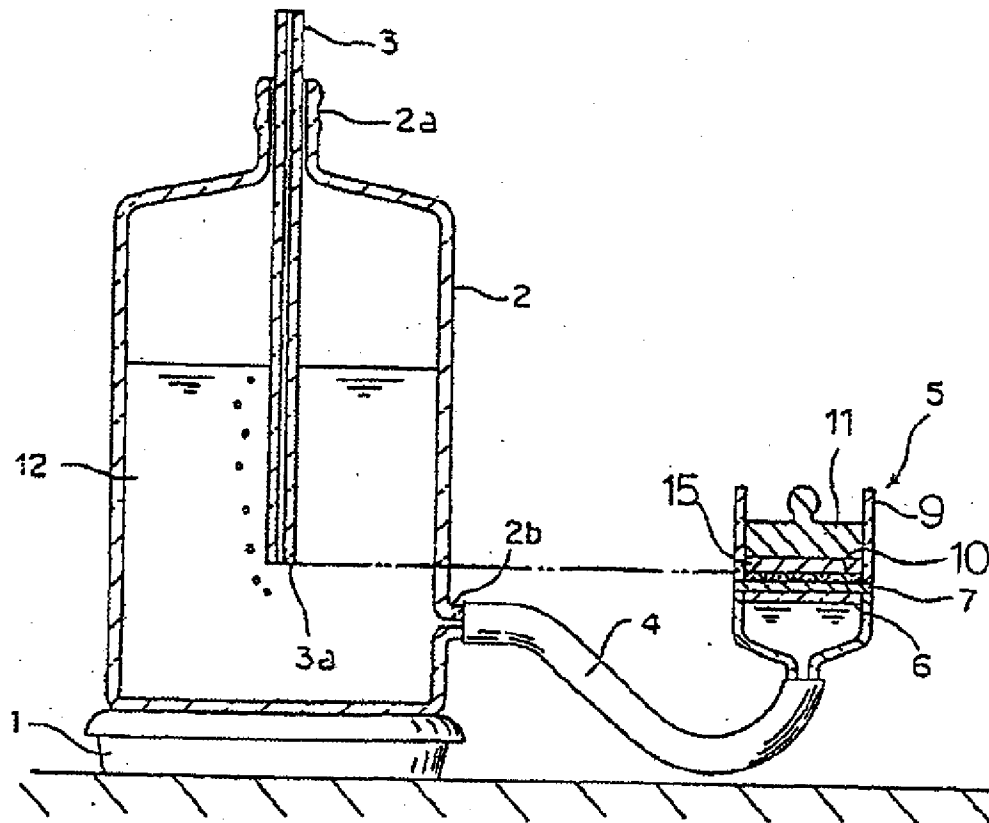


图 1